

TI **Heat-stable unsaturated polyesters**

IN Ookubo, Noriyoshi; Shirahata, Isao; Kitamura, Nobu

PA Furukawa Electric Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

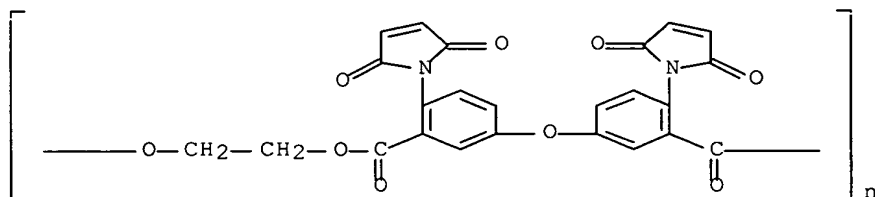
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 50110491	A2	19750830	JP 1974-17405	19740213
	JP 58021649	B4	19830502		
PRAI	JP 1974-17405		19740213		

GI For diagram(s), see printed CA Issue.

AB **Heat-resistant, unsatd. polyesters contained 4,4'-dimaleimidodiphenyl ether-3,3'-dicarboxylic acid (I) or 4,4'-bis(3,6-endomethylene-1,2,3,6-tetrahydrophthalimido)diphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid (II) as acid monomer.** For example, ethylene glycol 80, I 44.8, Sn oxalate 0.03, and Sb2O3 0.03 g were heated to 180.degree. with H2O removal to a clear soln., concd. at 150.degree. in vacuo, and mixed with 15 g N-methylpyrrolidone to give polyester [58180-20-4] soln. which was baked on Cu wire at 480.degree. to give 40 .mu.-thick insulation with heat distortion temp. (1kg load) > 370.degree.. Also prepd. were, e.g., 1,4-butanediol-II-maleic acid polymer [58180-16-8], I-tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate polymer [58180-17-9], and I-di-Me terephthalate-ethylene glycol polymer [5818018-0].

CN Poly[oxy-1,2-ethanediylloxycarbonyl[6-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)-1,3-phenylene]oxy[4-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)-1,3-phenylene]carbonyl] (9CI) (CA INDEX NAME)





# 特 許 願 (2)

統記号なし

(2,000円)

昭和 40.2.13 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

## 1. 発明の名称

不飽和ポリエステル系樹脂の製造方法

## 2. 発 明 者

神奈川県平塚市八幡2700番地  
古河電気工業株式会社平塚電線製造所内  
大 久 保 則 良  
(ほか2名)

## 3. 特許出願人

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号  
(329) 古河電気工業株式会社  
代表者 代表取締役 鈴木 二 郎

## 4. 代 理 人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル  
〒105 電話 03 (502) 3181 (大代表)  
氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦  
(ほか1名)

# ① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 50-110491

④3公開日 昭50.(1975) 8.30

②特願昭 49-17405

②出願日 昭49.(1974) 2.13

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 666048

6911 45

7442 45

6737 48

⑤2日本分類

260D13  
260B51  
240B815.2  
240X5

⑤1 Int.Cl<sup>2</sup>

C08G 63/5411  
C08F299/04  
C09D 3/68

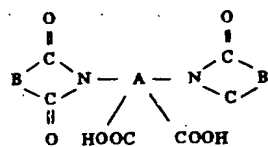
## 明 細 書

### 1. 発明の名称

不飽和ポリエステル系樹脂の製造方法

### 2. 特許請求の範囲

一般式



(但し式中Aは4価の炭化水素或はその誘導体等の基、Bは炭素-炭素間二重結合を有する2価の基)

で表わされるジカルボン酸単独或いは該ジカルボン酸の1部量を他の多価カルボンまたはその機能的誘導体にて置換えた混合物と多価アルコールとを加熱反応せしめることを特徴とする不飽和ポリエステル系樹脂の製造方法。

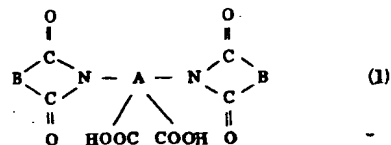
### 3. 発明の詳細を説明

本発明は熱安定性に優れた新規な不飽和ポリエステル系樹脂の製造方法に関するものである。

従来不飽和ポリエステル樹脂の、不飽和二塩基酸としては無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の如き脂肪族の多価カルボン酸などが一般に使用されているため得られる樹脂は耐熱性において不十分でありA種程度のものではな

た。本発明者等は更に耐熱特性に優れた不飽和ポリエステル系樹脂を開発せんとして鋭意研究を行った結果優れた特性を有する不飽和ポリエステル樹脂が得られることを見出したものである。

即ち本発明方法は一般式



(但し式中Aは4価の炭化水素或はその誘導体などの基、Bは炭素-炭素間二重結合を有する2価の基)。

で表わされるジカルボン酸単独、或は該ジカル

ボン酸の1部を他の多価カルボン酸またはその機能的誘導体にて置換えた混合物と、多価アルコールとを加熱反応せしめて製造するものである。

本発明は上記(1)式に示すイミド基含有不飽和ジカルボン酸単独或は該ジカルボン酸の1部を他の多価カルボン酸又はその機能的誘導体にて置き換えた酸成分と多価アルコールとを混合し、有機錫等の触媒の存在の下で従来の芳香族ジカルボン酸を用い飽和ポリエステル樹脂の製造方法と同様な工程にて加熱反応せしめればよい。しかしこれら酸成分と多価アルコールとの反応割合は従来の飽和ポリエステル樹脂を製造する場合とは異にするものである。即ち従来のポリエステル樹脂はジカルボン酸と多価アルコールとをほぼ当量用いないと高分子量のものとならず、耐熱軟化特性或は耐薬品特性等に優れたものが得られないものであるが、本発明においては酸成分として前記(1)式に示した如き二重結合を含有し且つ加熱或は触媒により自己硬化する

ハク酸無水物、エチリデンコハク酸無水物、8, 6-エンドメチレン-5-メチル1, 2, 3, 6-テレヒドロクタル酸無水物、イタコン酸無水物などビニル型、ビニレン型の不飽和結合を含有するジカルボン酸無水物又はこれらの無水物或いはこれらの酸又はモノアルキルエステル等その機能的誘導体を約2モルの割合で反応せしめることにより得られるものである。

このイミド基含有不飽和ジカルボン酸は通常予め合成した後分離、精製したものを使用するものであるが、 $\alpha$ -クレゾール等の溶媒或は他の原料中で製造したものを分離することなく使用することもできる。

又、本発明は前記(1)式に示すイミド基含有不飽和ジカルボン酸の代りに該ジカルボン酸の1部を他の多価カルボン酸又はその機能的誘導体にて置換してもよく、この様な使用可能な他の多価カルボン酸としては例えばジメチルテレフタル酸、ジメチルイソフタル酸、コハク酸、マレイン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、

特開昭50-110491(2)

特殊な酸を使用するため、酸又は多価アルコールの何れの成分が例えば1.4倍位までの範囲内で過剰であつても耐熱性、耐薬品性その他の特性において優れたものが得られるものである。従つて、本発明により得た不飽和ポリエステル樹脂はそれ自体低分子量のものを製造し、これを直接成型加熱したり、又は溶剤に溶解し塗料となし導体に塗布焼付けする等後の加熱により硬化すると同時に高分子のものとなし得るため樹脂の取扱いが極めて容易である。而して前記(1)式に示すイミド基含有ジカルボン酸としては例えば4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-8, 8'-ジカルボン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-8, 8'-ジカルボン酸、ベンチジン-8, 8'-ジカルボン酸、2, 5-ジアミノテレフタル酸、4, 6-ジアミノテレフタル酸、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン8, 8'-ジカルボン酸等などアミノ基を2個、カルボキシ基を2個有するジアミノジカルボン酸ノメルに対して、例えばマレイン酸無水物、メチレンコ

2, 6-ナフタリンジカルボン酸、トリメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ピロメリット酸、2, 5-ビス(8, 4-ジカルボキシフェニル)1, 3, 4-テトラカルボン酸無水物、N, N'-(4カルボキシフェニル)ピロメリットイミド、4, 4'-ジフェニルメタン-ビス-トリメリテツクイミド等でありこれらを単独又は2種以上混合して使用することができる。なお、前記(1)式に示すジカルボン酸と上記の多価カルボン酸との混合割合については特に限定されるものでないが、得られる樹脂の特性上50%未満の範囲内が望ましい。

又本発明において使用する多価アルコールとしてはエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 4-ブタンジオール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシイソプロピル)イソシアヌレート、プロピレングリコール、NN'-(ヒドロキシエチル)ピロリットイミド等であり、これらを単独或いは2種以上混合し

て使用することも可能である。

なおこれら多価アルコールの1部量をモノエタノールアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ8, 8'-ジメチルジフェニルメタン等のジアミン或はヒドロキシルアミンにて置換し、樹脂中にアミド結合或はイミド結合又はこれらの両者を導入することにより更に耐熱性を向上せしめることができるものである。

又、本発明において得られた樹脂の特性を向上させるために有機過酸化物の如き触媒並に反応促進剤としてラウリルメルカプタン、コバルトナフテネート、ジメチルアニリン等を使用してもよい。またテトラブチルチタネート、トリイソプロピルチタネート等の有機チタン化合物、安定化ポリイソシアネート或はフェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を添加して変性することもできる。又ステロール、ジアリルフタレート等の如き不飽和化合物、不飽和油、

天然樹脂等を添加してもよい。

次に本発明の実施例をあげて説明する。

#### 実施例 1

エチレングリコール80g中にN, N'-4, 4'-マレイン酸イミドジフェニルエーテル8, 8'-ジカルボン酸44.8g (0.1モル)と蔞酸錫0.08gと、三酸化アンチモン0.08gを添加し、これを180℃まで徐々に昇温させつつ脱水せしめながら反応を行い透明の溶液となした後、150℃に降溫し減圧の下で過剰のエチレングリコールを蒸発せしめた後、N-メチルピロリドン15gを添加して、常温において粘稠な溶液を得た。この溶液を80℃に加熱し1.0mmφの銅線に2回塗布した後480℃において焼付けを行い皮膜厚40μの絶縁電線を得た。該電線に1kgの荷重をかけつつ昇温したところ370℃において皮膜の軟化が認められた。なお比較のためにテレフタル酸とエチレングリコールを反応させて得たポリエステル樹脂及び不飽和ジカルボン酸であるマレイン酸とエチレングリコールを反

応せしめて得たポリエステル樹脂を用いたワニスを用いて製造したポリエステル電線について上記同様の試験を行つたところいづれも約250℃以下において皮膜は軟化した。

#### 実施例 2

N, N'-4, 4'-マレイン酸イミドジフェニルエーテル8, 8'-ジカルボン酸44.8gと、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート26gの混合物中に蔞酸錫0.08g、三酸化アンチモン0.02gを添加し、これをジメチルホルムアミド50g中において加熱反応せしめ、80℃における粘度が500cpの溶液を得た。この溶液を0.2mm厚の銅板に塗布した後300℃の炉中において10分間焼付け皮膜厚50μの絶縁銅板を得た。該銅板を50mmφの丸棒に巻付けたところ形成された皮膜は亀裂を生ぜず、又絶縁破壊電圧は12KV/0.1mmであつた。更に240℃において1週間加熱を継続したが皮膜の破壊電圧は1.0KV/0.1mmであり、著しく良好であつた。

#### 実施例 3

N, N'-4, 4'-マレイン酸イミドジフェニルエーテル3, 8'-ジカルボン酸44.8g、ジメチルテレフタレート19.4g、エチレングリコール100g及び三酸化アンチモン0.1gからなる混合物を180℃まで昇温し、水及びメタノールを溜出せしめながら反応せしめた後、減圧し過剰のエチレングリコールを溜出せしめながら反応をつづけ100℃において500eqの樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を90℃に加熱し、1.0mmφの銅線に1回塗布した後480℃において焼付けを行い皮膜厚50μの絶縁電線を得た。該電線を自己径に巻付けたところ皮膜には全く異常を認めず、また破壊電圧は13KVを有しており、更に冷媒であるフロン-22に1ヶ月間浸漬したところ全く異常を認めず、12.5KVの破壊電圧を示した。

#### 実施例 4

N, N'-4, 4'-(3, 6-エンドメチレン1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド)ジフ

エニルメタン 8、8ジカルボン酸 58g、マレイン酸 40g 及び 1、4ブタンジオール 60g、藤酸 0.1g、三酸化アンチモン 0.1g からなる混和物を加熱反応せしめ透明な樹脂溶液となした後、この反応系にスチレン 50g を添加し粘稠な溶液を得た。この溶液に過酸化ベンゾイルとジメチルアニリン 1:1 の混合溶液を 1g 添加した後、この樹脂溶液をガラスクロスに塗布し、150℃ 及び 180℃ において夫々 2 時間加熱硬化せしめた。而して得られた樹脂含浸ガラスクロスの破壊電圧は 15 KV/0.1mm であり極めて良好な値を示した。

## 実施例 5

N, N'-4, 4' (8-6 エンドメチレン 1, 2, 8, 8 テトラヒドロフタルイミド) ジフエニルメタン 8、8ジカルボン酸 58g と N-ヒドロキシエチルマレイン酸イミド 24g とをジメチルホルムアミド 100g 中において三酸化アンチモン 0.1g の存在下で 160℃ まで温度を上げ反応せしめて後、この反応液をエタノー

ル中に注入し洗滌した後 80℃ で真空乾燥して樹脂を得た。次に而して得た樹脂を 1cm 径の内径を有する円筒状の型に入れ徐々に温度を上げ途中でガス抜きを行いながら加圧して、最終的に 250℃ で 100 kg/cm<sup>2</sup> の加圧下で 4 時間硬化せしめて成型物を得た。この成型物は 25mm のスパンで測定した場合 10.5 kg/cm<sup>2</sup> の曲屈強度を有した。

## 実施例 6

N, N'-4, 4' マレイン酸イミドフエニルエーテル 8、8ジカルボン酸 44.8g、エチレングリコール 8g、N-ヒドロキシエチルマレイン酸イミド 6g を N-メチルピロリドン 50g 中において三酸化アンチモン 0.05g 及びシウ酸 0.05g の存在下で加熱反応を行い而して得た樹脂溶液に 4, 4' ジアミノジフエニルエーテル 2g を添加して樹脂溶液を調整した。この溶液を 0.18mm 厚のガラスクロスに含浸し 150 ~ 200℃ で乾燥し樹脂分 42% のプレプレグを得た。このプレプレグ 12 枚を重ね温度を 280℃

まで圧力を 100 kg/cm<sup>2</sup> まで徐々に上げ成型した。而して得た積層板の引張り強度は 208 kg/cm<sup>2</sup> であり、また 200℃ で 1 週間処理したものは 210 kg/cm<sup>2</sup> であつた。

以上詳述した如く本発明によれば従来の不飽和ポリエステル樹脂に比して格段と優れた耐熱性を有する不飽和ポリエステル樹脂が得られるのでその工業的価値は極めて大きいものである。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

## 5. 添付書類の目録

(1) 委任状	1 通
(2) 明細書	1 通
(3) 図面	2 通
(4) 願書副本	1 通

## 6. 前記以外の発明者および代理人

## (1) 発明者

ヒラフタレキヘフ  
神奈川県平塚市八幡 2 7 0 0 番地  
フルオロゲンキコウゴク  
古河電気工業株式会社平塚電線製造所内

白 畑 功

同 所

北 村 ノブ 利

## (2) 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町 2 番地 第 17 森ビル  
氏名 (5743) 弁理士 三 木 武 雄